

耐火材料生产与应用丛书

NAIHUO CAILIAO
SHENGCHAN
YU YINGYONG
CONGSHU

特种耐火材料

宋希文 赛音巴特尔 等编著



化学工业出版社

耐火材料生产与应用丛书

特种耐火材料

宋希文 赛音巴特尔 等编著

主编：宋希文

副主编：赛音巴特尔

编委：宋希文、赛音巴特尔、

王德胜、王德胜、

王德胜、王德胜、

王德胜、王德胜、

王德胜、王德胜、

王德胜、王德胜、

王德胜、王德胜、

王德胜、王德胜、

王德胜、王德胜、

王德胜、王德胜、

王德胜、王德胜、



化学工业出版社

· 北京 ·

王德胜、王德胜、

王德胜、王德胜、

本书主要内容包括特种耐火材料的分类、特点与性能,特种耐火材料的制备工艺,氧化物特种耐火材料,碳化物特种耐火材料,含碳特种耐火材料,氮化物耐火材料,氮氧化物耐火材料,硼化物和硅化物耐火材料,金属陶瓷。通过介绍各种特种耐火材料的基本原理、制备工艺、性能和应用,给读者提供特种耐火材料较全面的技术。

全书理论与实践相结合,内容丰富、数据翔实。可供特种耐火材料企业工程技术人员、相关专业研究人员以及学生参考。

特种耐火材料

宋希文 赛音巴特尔 等编著

图书在版编目(CIP)数据

特种耐火材料/宋希文,赛音巴特尔等编著. —北京:化学工业出版社,2010.10

(耐火材料生产与应用丛书)

ISBN 978-7-122-09329-5

I. 特… II. ①宋…②赛… III. 耐火材料 IV. TQ175

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第159120号

责任编辑:丁尚林 王晓云
责任校对:蒋宇

装帧设计:杨北

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京云浩印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张20¼ 字数424千字 2011年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:49.00元

版权所有 违者必究

前 言

特种耐火材料是在传统陶瓷和耐火材料的基础上发展起来的一类新型无机非金属材料，也称为高温陶瓷材料。

特种耐火材料的发展与高温技术，特别是现代高温技术的发展密切相关。一方面，各种新金属、特殊合金和半导体材料的纯度要求很高，因为会污染所冶炼的金属，金属容器不适用于这些先进材料的冶炼。而在熔化温度下，以上材料容易与普通耐火材料起反应而使一般耐火材料受侵蚀，这就需要耐更高温度、抗侵蚀性好、抗热震性优良的功能材料，作为先进材料的熔化、蒸馏、浇铸、合金化过程的盛器或单晶生长用盛器。因此，需要开发具有更高性能的特种耐火材料，以满足各种现代冶金工业的要求。另一方面，近代空间技术，高速飞行器的喷射推进装备发展，尤其喷射发动机的燃气涡轮旋转叶片、喷嘴、前锥体（雷达天线罩）、尾锥整流子等受到高温、高速气流的直接作用，难熔金属和耐热合金在高温下的断裂强度、蠕变、抗氧化性等性能均已达到了使用极限，也必须寻找更好的特种耐火材料。还有火箭、导弹、电子等现代技术都要求高性能的耐火材料。

与传统的耐火材料相比，特种耐火材料具有以下特点：大多数特种耐火材料的材质已经超出了硅酸盐范围，而且品位高、纯度高，熔点都在 2000°C 以上（个别的为 1728°C ）；成型工艺不局限半干法成型，除了大量应用注浆法和可塑法成型外，还采用等静压、气相沉积、热压、电熔等，而且大多数采用微米（ μm ）级的细粉料；制品烧成温度很高（ $1600\sim 2000^{\circ}\text{C}$ ，甚至更高），并在各种烧成气氛或真空中烧成；特种耐火材料制品形式多样，不仅有砖、棒、罐等厚实制品，还有管、板、片、坩埚等薄型制品，以及中空的球状制品、高度分散的散状材料、透明或半透明制品、柔软如丝的纤维、各种宝石般的单晶甚至硬度仅次于金刚石的超硬材料；除了具有耐火性能外，有的还具有更好的电、热、力学、化学等性能。因此，除了广泛应用于高温工业外，特种耐火材料的应用几乎遍及国民经济各部门。

本书重点介绍各种氧化物与非氧化物特种耐火材料的基本原理、制备工艺、性能和应用。主要内容包括特种耐火材料的分类、特点与性能，特种耐火材料的制备工艺，氧化物特种耐火材料，碳化物特种耐火材料，含碳特种耐火材料，氮化物耐火材料，氮氧化物耐火材料，硼化物和硅化物耐火材料，金属陶瓷。

参加本书编写的人员分别为：内蒙古科技大学赵鸣副教授（第1章、第2章）、宋希文教授（第3章）、安胜利教授（第4章）、郝喜红副教授（第5章）；首钢总

公司环保产业事业部设计技术中心赛音巴特尔博士（第6章～第8章）；北京科技大学闫柏军副教授（第9章）。本书由内蒙古科技大学宋希文教授统稿，在统稿过程中，内蒙古科技大学周芬、郭巍、谢敏老师参加了大量的编辑、整理和校对工作，在此表示衷心的感谢！

本书编写时间比较紧迫，书中如有不当之处，恳请专家和读者给予批评和指正！

编著者

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 特种耐火材料的分类	1
1.2 特种耐火材料的特点	6
1.3 特种耐火材料的性能	7
1.3.1 热学性能	7
1.3.2 力学性能	11
1.3.3 电学性能	14
1.4 特种耐火材料的用途	17
第 2 章 特种耐火材料的制备工艺	19
2.1 原料的准备	19
2.1.1 原料的选择	19
2.1.2 原料热处理	20
2.1.3 粉碎	20
2.1.4 合成	25
2.1.5 净化	25
2.1.6 配料混练	26
2.2 成型	27
2.2.1 模压法	27
2.2.2 注浆法	28
2.2.3 热压注法	28
2.2.4 挤压法	29
2.2.5 轧膜法	30
2.2.6 流延法	30
2.2.7 等静压法	32
2.2.8 热压法	34
2.2.9 熔铸法	34
2.2.10 等离子喷涂法	35
2.2.11 化学气相沉积法	36
2.3 干燥与排塑	38
2.3.1 干燥	38
2.3.2 排塑	39

2.4 烧结	39
2.4.1 烧结基本概念	40
2.4.2 烧结基本分类	40
2.4.3 烧结过程	41
2.4.4 烧结驱动力	42
2.4.5 烧结过程中的传质	46
2.4.6 烧结工艺	46
2.5 烧结后处理	47
2.5.1 冷加工	47
2.5.2 上釉	48
2.5.3 金属化处理	50
2.5.4 缺陷检验	50
2.6 质量控制	52
第3章 氧化物特种耐火材料	52
3.1 氧化物原料	52
3.1.1 氧化铝质耐火原料	58
3.1.2 莫来石质耐火原料	63
3.1.3 硅质耐火原料	66
3.1.4 镁质耐火原料	72
3.1.5 钙质耐火原料	74
3.1.6 尖晶石质耐火原料	76
3.1.7 锆基耐火原料	79
3.2 氧化铝质特种耐火材料	79
3.2.1 氧化铝制品	83
3.2.2 烧结刚玉制品	84
3.2.3 熔铸刚玉制品	85
3.2.4 其他刚玉制品	88
3.2.5 多晶氧化铝纤维及其制品	89
3.2.6 轻质氧化铝制品	91
3.3 莫来石质特种耐火材料	91
3.3.1 烧结莫来石制品	92
3.3.2 熔铸莫来石砖	93
3.3.3 莫来石制品的性能与应用	94
3.3.4 锆莫来石制品	96
3.3.5 莫来石纤维及其制品	98
3.3.6 莫来石轻质砖	98
3.4 氧化硅质特种耐火材料	98

3.4.1	特种硅砖	98
3.4.2	熔融石英陶瓷制品	101
3.4.3	氧化硅隔热耐火砖	103
3.4.4	超细 SiO_2 微粉复合隔热材料	103
3.5	碱性特种耐火材料	104
3.5.1	氧化镁质特种耐火材料	104
3.5.2	氧化钙质特种耐火材料	107
3.5.3	尖晶石质特种耐火材料	108
3.6	氧化锆特种耐火材料	112
3.6.1	氧化锆制品	112
3.6.2	多晶氧化锆纤维及其制品	114
3.6.3	轻质氧化锆制品	116
3.6.4	锆英石制品	117
3.7	氧化铬制品	118
3.7.1	氧化铬制品的种类	118
3.7.2	各种氧化铬制品的性能	119
3.7.3	氧化铬制品的应用	119
3.8	其他氧化物特种耐火材料	119
3.8.1	低膨胀特种耐火材料	119
3.8.2	铬酸钡发热体	122
3.8.3	氧化物热障涂层材料	124
第4章 碳化物特种耐火材料		130
4.1	碳化物原料	130
4.1.1	碳化硅	130
4.1.2	碳化硼	133
4.1.3	碳化钛	134
4.1.4	碳化钨	135
4.1.5	三元层状化合物 Ti_3SiC_2	135
4.2	碳化硅特种耐火材料	138
4.2.1	碳化硅制品	138
4.2.2	碳化硅轻质砖	146
4.2.3	碳化硅多孔陶瓷	147
4.2.4	碳化硅质不定形耐火材料	149
4.3	碳化硼特种耐火材料	150
4.4	碳化钛特种耐火材料	151
4.5	其他碳化物特种耐火材料	151
4.6	三元碳化物特种耐火材料	152

4.6.1	Ti_3SiC_2 陶瓷材料	152
4.6.2	Ti_3AlC_2 陶瓷材料	154
第5章 含碳特种耐火材料		155
5.1	含碳特种耐火材料热力学基础	155
5.1.1	含碳耐火材料损耗的基本机理	155
5.1.2	防止碳氧化的途径	156
5.1.3	添加剂的行为及作用	157
5.2	碳质耐火原料	161
5.2.1	石墨	161
5.2.2	碳素材料焦炭和无烟煤	164
5.3	碳质特种耐火材料	164
5.3.1	炭砖	165
5.3.2	半石墨质炭砖	167
5.3.3	石墨砖	168
5.3.4	炭素发热体	168
5.3.5	碳质糊类制品	168
5.4	碳复合特种耐火材料	169
5.4.1	铝碳质特种耐火材料	169
5.4.2	铝锆碳质特种耐火材料	171
5.4.3	Al_2O_3 -SiC-C 砖	172
5.4.4	铝镁碳质特种耐火材料	173
5.4.5	镁碳砖	174
5.4.6	镁钙碳质特种耐火材料	176
5.5	连铸用功能耐火材料	178
5.5.1	滑动水口系统	178
5.5.2	整体塞棒	183
5.5.3	长水口	185
5.5.4	浸入式水口	187
5.6	含碳不定形耐火材料	189
5.6.1	Al_2O_3 -SiC-C 质铁沟料	189
5.6.2	高炉炮泥	194
5.6.3	高铝-碳化硅-碳质喷射料	196
第6章 氮化物耐火材料		198
6.1	氮化硅	198
6.1.1	氮化硅的组成和结构	198
6.1.2	氮化硅原料的制备方法	199
6.1.3	氮化硅制品的制备方法	201

6.1.4	氮化硅制品的性能	203
6.1.5	氮化硅制品的应用	206
6.2	氮化硼	206
6.2.1	氮化硼的组成和结构	207
6.2.2	氮化硼原料的制备方法	207
6.2.3	氮化硼制品的制备方法	210
6.2.4	氮化硼制品的性能	212
6.2.5	氮化硼制品的应用	214
6.3	氮化铝	214
6.3.1	氮化铝的组成和结构	214
6.3.2	氮化铝原料的制备方法	214
6.3.3	氮化铝制品的制备方法	217
6.3.4	氮化铝制品的性能	217
6.3.5	氮化铝制品的应用	218
6.4	氮化钛	219
6.4.1	氮化钛的组成和结构	219
6.4.2	氮化钛原料的制备方法	219
6.4.3	氮化钛制品的制备方法	221
6.4.4	氮化钛制品的性能	222
6.4.5	氮化钛制品的应用	222
6.5	氮化锆	223
6.5.1	氮化锆的组成和结构	223
6.5.2	氮化锆的制备方法	223
6.5.3	氮化锆的性能	224
6.5.4	氮化锆的应用	224
第7章	氮氧化物耐火材料	225
7.1	赛隆 (Sialon) 材料	225
7.1.1	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系的相关系	225
7.1.2	Sialon 材料的制备方法	227
7.1.3	Sialon 材料的性能与结构	229
7.1.4	Sialon 材料的应用	233
7.2	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 材料	235
7.2.1	Si-N-O 体系的相关系	235
7.2.2	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 材料的制备方法	235
7.2.3	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 材料的性能与结构	238
7.2.4	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 材料的应用	239
7.3	阿隆材料	240

7.3.1	AlN-Al ₂ O ₃ 二元系的相关系	240
7.3.2	AlON 材料的组成与晶体结构	242
7.3.3	AlON 材料的制备方法	243
7.3.4	AlON 材料的性能与结构	244
7.3.5	AlON 材料的应用	246
7.4	镁阿隆 (MgAlON) 材料	248
7.4.1	Mg-Al-O-N 系的相关系图	248
7.4.2	MgAlON 的组成与晶体结构	249
7.4.3	MgAlON 的制备方法	250
7.4.4	MgAlON 的性能与结构	253
7.4.5	MgAlON 材料的应用	255
第 8 章	硼化物和硅化物耐火材料	257
8.1	硼化物材料	257
8.1.1	B-Zr 二元体系的相关系	257
8.1.2	硼化锆的组成和结构	257
8.1.3	硼化锆粉末的制备方法	257
8.1.4	硼化锆制品的制备方法	259
8.1.5	硼化锆制品的性能	260
8.1.6	硼化锆制品的应用	261
8.2	硅化物材料	262
8.2.1	Mo-Si 二元体系的相关系	262
8.2.2	二硅化钼的组成和结构	262
8.2.3	二硅化钼粉末的制备方法	263
8.2.4	二硅化钼制品的制备方法	265
8.2.5	二硅化钼的性能	266
8.2.6	硅化钼制品的应用	267
第 9 章	金属陶瓷	269
9.1	金属陶瓷概述	269
9.1.1	金属陶瓷的种类	270
9.1.2	金属陶瓷的发展趋势	273
9.2	金属陶瓷的设计	274
9.2.1	金属陶瓷的润湿性	275
9.2.2	金属陶瓷的化学相容性	277
9.2.3	金属陶瓷的物理相容性	278
9.3	金属陶瓷的成型及制备工艺和方法	279
9.3.1	金属陶瓷的成型工艺	279
9.3.2	金属陶瓷的烧结	282

9.3.3	金属陶瓷的烧结技术	284
9.3.4	金属陶瓷的制备方法	286
9.4	氧化物基金属陶瓷	293
9.4.1	氧化铝基金属陶瓷	293
9.4.2	氧化锆基金属陶瓷	298
9.4.3	氧化镁基金属陶瓷	301
9.4.4	其他氧化物基金属陶瓷	302
9.5	碳氮化物基金属陶瓷	303
9.5.1	碳化物基金属陶瓷	304
9.5.2	氮化物基金属陶瓷	306
9.5.3	Ti(C, N) 基金属陶瓷	306
9.6	硼化物基金属陶瓷	311
9.6.1	TiB ₂ 基金属陶瓷	311
9.6.2	其他硼化物基金属陶瓷	312
9.6.3	三元硼化物基金属陶瓷	313
参考文献		315

第 1 章 概 述

特种耐火材料是在传统陶瓷和耐火材料基础上发展起来的一大类新型无机材料的统称，主要由具有高熔点、高纯度、良好的热稳定性及抗化学腐蚀的陶瓷材料组成，因此也可以将耐火材料定义为高温陶瓷材料。

特种耐火材料的产生与发展与冶金、航天、航空工业等传统“高温”行业的不断向前发展和科学技术进步紧密相关。传统冶金（主要是钢铁）行业在近代向高炉大型化、炼钢氧气化、精炼炉外化及生产连续化方向发展。目前，大型高炉普遍采用喷煤粉和吹氧技术，提高了送风温度和炉顶压力，这样增大了耐火材料的热负荷，同时也增强了对耐火材料的碱腐蚀程度；炉缸和炉底砌筑用耐火材料必须可以长期承受 1600℃ 铁水的侵蚀，而且修补困难；在连续铸钢生产过程中，用于制造连铸钢包和中间包滑板的耐火材料必须在一定时间内能够经受约 1200℃ 的钢水的冲刷。这些新技术、新工艺的采用，对冶金辅助材料——耐火材料提出了越来越高的要求，即：更高的耐热温度，良好抗热震性，耐高温下的化学腐蚀和冲刷以及在上述苛刻条件下使用寿命长等。传统黏土质耐火材料已经无法满足上述要求。这是特种耐火材料得以发展的主要原动力之一。在航天、航空及军事领域，高速飞行器（人造地球卫星）的喷射推进装置，尤其是喷射发动机的燃气涡轮旋转叶片、喷嘴等零部件制备过程中，同样需要可经受一定的机械应力与机械冲击，瞬时几千度的热震，高速气流与尘埃的冲刷，耐氧化、还原和各种化学腐蚀，高能辐射和中子轰击的特种耐火材料。此外，由于科学技术的飞速发展迫切需要耐高温、高强度的结构材料和具有各种优良性能的功能材料，如各种新金属、特殊合金和半导体材料。这些材料对制备过程中允许引入的杂质含量往往有十分严格的要求。然而在制备过程中，这些材料往往在熔化温度下就因与普通的耐火材料或高熔点金属容器起反应而被污染。因此，发展新材料同样需要开发特种耐火材料。特种耐火材料领域的技术进步也会极大地促进上述相关领域的向前发展。

1.1 特种耐火材料的分类

特种耐火材料可以简单概括分为高熔点氧化物、难熔化合物、金属陶瓷、高温陶瓷涂层、纤维及增强材料五大类。

(1) 高熔点氧化物

高熔点氧化物指熔点超过二氧化硅 (SiO_2 , 1728℃) 的金属氧化物，其总数

超过 60 种。制备特种耐火材料制品时,除了考虑主要原料的高熔点以外,还必须考虑材料的力学性能(如耐压强度、抗折强度、耐磨性和高温蠕变性)、热学性能(比热容、热膨胀性、热导率和温度传导性等)、使用性能(如耐火度、荷重软化温度、高温体积稳定性、抗热震性、抗渣性、抗氧化性及抗水化能力等)及制造工艺可行性。综合考虑上述限制因素,目前约有 11 种高熔点氧化物可以用来制造特种耐火材料制品,分别是:氧化铝(Al_2O_3)、氧化镁(MgO)、氧化铍(BeO)、二氧化锆(ZrO_2)、氧化钙(CaO)、熔融石英(SiO_2)、氧化钍(ThO_2)、氧化铀(UO_2)、莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、锆英石($\text{ZrO} \cdot \text{SiO}_2$)、镁铝尖晶石($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)等。其中,目前具有工业生产规模的是氧化铝、氧化锆、氧化镁、熔融石英、镁铝尖晶石等几种。

高熔点氧化物是和传统耐火材料“血缘”关系最近的特种耐火材料。它们直接从传统耐火材料中发展而来,多是传统耐火材料的基本组成成分。其中最典型的例子就是氧化铝,熔点 2050°C 。它本身就是传统黏土质耐火材料的重要组分,而且人们发现材料的性能随组成中氧化铝含量的增加而得到改善。在上述思想指导下,高铝质及刚玉特种耐火材料得以从传统耐火材料中脱胎发展起来。正是由于高熔点氧化物特种耐火材料和传统耐火材料之间的这种“直系血缘”关系,使高熔点氧化物耐火材料成为研究最早、最深入、最全面、制备工艺最成熟、商品化程度最高和应用范围最广的特种耐火材料。

高熔点氧化物中,金属离子与氧离子多以离子键形式结合。离子键键能大、破坏时需要外部供给的能量多。这是高熔点氧化物熔点高、高温下的高机械强度、耐磨、耐化学腐蚀、耐熔融金属侵蚀、抗氧化等特性的主要内因。正是由于具有这些优良的性能,使它们不但可以作为耐火材料来被用来制备冶炼贵重金属的坩埚以外,还可以被用来制备一些用于特殊场合高温部件。其中比较典型的例子是氧化锆(ZrO_2),它既可以作为特种耐火材料被用来制备高纯 ZrO_2 砖、连铸用滑板、定径水口、熔铸砖、轻质砖及纤维制品外,还可以被用来制备对燃气轮机热端零件表面起保护作用的热障涂层。同时含有部分氧化钇稳定剂的 ZrO_2 (YSZ) 还被发现在高温下是一种优良的氧离子导体,是“氧透明”材料,因此可以被用来制备锅炉、钢包、汽车等领域的定氧仪探头。

(2) 难熔化合物

难熔化合物指钨、钼、钽、铌、钒、铬、钛、锆等难熔金属元素以及铈、钪、镧、铈等稀土金属元素与碳、氮、硼、硫、磷等非金属元素以及碳、硼、硅、氮、磷等非金属元素之间形成的熔点超过 1500°C 以上的碳化物、氮化物、硼化物、硅化物、硫化物和磷化物等。可以用来制造特种耐火材料制品的难熔化合物有:碳化硅(SiC)、碳化钛(TiC)、碳化硼(B_4C)、碳化铪(HfC)、碳化铬(Cr_3C_2)、氮化硅(Si_3N_4)、氮化硼(BN)、氮化铝(AlN)、硼化钛(TiB_2)、硼化锆(ZrB_2)、硼化镧(LaB_6)、硅化钼(MoSi_2)、硅化钽(TaSi_2)、硫化钽(TsS)、硫化铈(CeS)等。其中碳化铪熔点最高,为 3887°C 。而制造工艺比较成熟,具有工业生

产意义的有碳化硅、碳化硼、氮化硅、氮化硼、氮化铝、硼化锆、硼化镧、硅化钼等。

世人对于难熔化合物的研究始于诺贝尔化学奖得主（1906年）法国化学家 H. Moissan，他是难熔化合物化学的奠基者。此后的近半个世纪，世人对难熔化合物进行了进一步研究。但到目前为止，我们对难熔化合物的认识在整体上还缺乏系统性，大部分材料在原料合成或在制造工艺上还没有达到完全成熟。但由于难熔化合物材料具有特殊的高温特性和其他优良的性能，因此，人们对其仍然非常重视，投入了大量的人力物力。在这方面的研制工作进展很快，在制造工艺、制造设备和产品应用方面有较大的突破，突出的例子如“赛隆（Sialon）”、热压碳化硅、和“立方氮化硼”等产品的出现。对此在本书的第六章和第七章中将有更为详细的介绍。

难熔化合物中，由金属元素与非金属元素形成的通常被称为类金属化合物。它们的外形及性质与金属、特别是金属间化合物相似。其主要原因在于上述金属元素中多为过渡族金属元素。它们除了具有价电子之外，还具有未饱和的内层电子。这两部分电子在难熔化合物的形成过程中，均会参与成化学键。因此，这些化合物往往具有很高的硬度、化学稳定性、生成热和晶格能。但这也使得难熔化合物在工艺上具有不易成型和烧结等特点，其制品的开发往往受制造技术及设备的双重限制。同时，内层电子的不饱和性也使这些过渡族金属元素具有较多的自由电子。这使某些难熔化合物成为电及热的优良导体以及在电场或热作用于发射电子的能力。例如 LaB_6 单晶可以被用来制备高级别电子显微镜电子枪中的灯丝。

除上述成键方面的原因之外，结构上的特殊性也是导致某些类金属难熔化合物高熔点、高硬度的主要原因之一。例如，钛、锆、钨、钼、铌、钽的碳化物和氮化物在形成过程中，主要是由较小的非金属离子嵌入金属晶格的间隙中形成。间隙非金属离子形成后，难免会导致原有晶格产生部分畸变，增大了材料在受力时发生塑性变形的阻力，从而提高硬度和脆性。与此同时，也会导致不同的非金属元素离子可以具有均有概率进入金属晶格中，并在很大成分范围内保持材料晶格的稳定。这使难熔化合物的性质可以随着成分的变化而大幅改变。这同时也是造成在实际的生产过程类金属难熔化合物难以纯化的主要原因。

由一种非金属元素与另一种非金属元素形成的难熔化合物通常被称为非金属难熔化合物。这些化合物晶格中，原子间形成的化学键多具有共价键特征。共价键强大的键能与方向性是此类难熔化合物高熔点、硬度、稳定性和脆性形成的主要原因。而共价键的饱和性也使得这类化合物在室温之下一般具有很高的电阻，是良好的电绝缘体。形成晶格时，非金属元素的原子可能以线状、层状或网状的方式进行连接。键合原子连接方式的多样性在一方面导致非金属难熔化合物一般可以形成多个变体；在另一方面，也容易形成缺陷，从而影响到化合物的禁带宽度。禁带宽度与缺陷性质密切相关，因此非金属难熔化合物往往具有半导体特性。

难熔化合物材料所用的原料大多是用人工合成的，而不像高熔点氧化物那样可

从矿物原料中经过机械、物理或化学方法纯化处理而获得。

难熔化合物主要有以下用途：

- ① 高温耐火材料，如坩埚、铸模、喷嘴、高温热电偶套管等；
- ② 耐化学腐蚀材料，如输送酸和碱溶液的结构元件、搅拌器、过滤器等；
- ③ 耐热材料，如火箭的结构元件、核工程材料、电热元件等；
- ④ 硬质材料，如硬质金属的切削工具、磨料、钻头；
- ⑤ 电工材料，如高温热电偶、引燃（电）极、自动控制元件等。

(3) 金属陶瓷

金属陶瓷是由金属或合金和一种或多种陶瓷材料的粉末为原料，采用粉末冶金方法制备形成非均质复合材料。其英文名称也是金属和陶瓷两词英文 Ceramic 和 Metal 的缩写 Cermet。金属陶瓷的相组成中，高熔点金属作为基体相，可以是镍、钴、铬、钼等过渡族金属或它们的合金。其主要作用是黏结作为分散相的、直径在 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 范围内高熔点氧化物和难熔化合物陶瓷颗粒。为确保金属陶瓷的性能，熔融金属对陶瓷颗粒一定程度的浸润、陶瓷颗粒在金属中有微弱的溶解度但不能有剧烈的反应以及类似的热膨胀系数是对金属陶瓷相组成物的基本要求。此外，金属陶瓷还要求其相组成中陶瓷材料体积百分比应 $15\% \sim 85\%$ 范围之内，通常情况下陶瓷相含量大于 50% 。

1923 年，为了寻找可替代制备喷气发动机涡轮叶片镍基高温合金的材料，德国人 Schröter 率先研制出了早期金属陶瓷的典型材料碳化钨-钴系（WC-Co）硬质合金。随后，又制备出了氧化铝-铁系（ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ ）。而现代金属陶瓷材料则主要是在碳化钛-镍基金属陶瓷材料的基础上发展而来。其主要的目的之一是为了减少原有金属陶瓷对于稀有战略资源——金属钨的依赖。目前发展比较成熟的有碳化钨-钴系（WC-Co）、氧化铝-铬系（ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ ）、氧化铝-铁系（ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ ）、氧化镁-钼系（ MgO-Mo ）、碳化钛-钴系（ TiC-Co ）、碳化钛-镍系（ TiC-Ni ）、碳化钛-镍钼合金系（ TiC-Ni-Mo ）、碳化铬-镍铬合金系（ $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni-Cr}$ ）等金属陶瓷。在整个发展历程中，各个体系金属陶瓷的发展并非完全独立。在某些应用领域当中，甚至出现结合各体系金属陶瓷的“梯度金属陶瓷材料”，例如，在材料的芯部主要为 TiC 基金属陶瓷，然后向外逐渐过渡为 MoC 基金属陶瓷。此外，还可以采用特殊的涂层材料来加强金属陶瓷的性能。

金属陶瓷避免了金属的不耐高温和陶瓷的脆性，集金属的韧性、抗冲击、抗热震、导电和陶瓷材料的高红硬性、高硬度、高耐磨性及耐腐蚀性强度等特点于一身。已经应用于机械、机加工、航空、航天、冶金等领域，作为气阀和轴承、刀具、火箭喷嘴垫片及火焰稳定器、连铸用芯棒及浇铸槽沟等耐高温、耐腐蚀、抗氧化的零部件来使用。许多品种的金属陶瓷已经可以进行工业化生产，目前已经在全球已经形成了产值达数百亿美元的市场。

(4) 高温陶瓷涂层

高温陶瓷涂层（High Temperature Coatings），是一种喷涂或沉积在金属或其

他结构材料表面用于抗高温氧化、腐蚀或阻热的陶瓷保护层或表面膜的总称。以前两种作用为主要目的通常被称为抗高温氧化和腐蚀涂层 (High-temperature Oxidation & Corrosion Resistant Coatings), 而以阻热、减少热量向基体材料的传输、降低基体材料受热温度 (换言之提高了基体材料使用温度) 为主要目的的高温涂层通常被称之为热障涂层 (Thermal Barrier Coating, TBC)。

高温陶瓷涂层的产生和发展与现代超音速飞机、火箭、人造卫星、原子能等领域科学技术的发展紧密相连。上述领域对材料的一个共同要求是能够承受高温。例如超音速飞机和火箭的发动机、尾喷管、人造卫星的外表面材料及核反应堆中用的石墨材料等都需要承受由燃料燃烧、来自太阳的辐射或由热核反应产生的高温。特别的, 在上述的不同领域中, 材料在承受高温的同时, 还需要具有耐腐蚀、抗冲击、抗热震、耐冲刷或抗氧化等性能。上述性能要求已非原来制造这些结构件所采用的高温合金如镍基高温合金、铂、钽、钨及石墨等材料所能满足。这就促成高温陶瓷涂层技术的发展。目前可以被用来制备高温陶瓷涂层材料主要为前面介绍过的高熔点氧化物、难熔化合物、金属陶瓷或矿物等。根据涂层制备方式的不同, 原料可以是粉体, 与一定的黏结剂及稀释剂混合制成浆料, 加涂在底材表面, 再经火焰喷涂和等离子高温束流熔烧形成涂层; 也可以将陶瓷粉体预先制成一定形状的靶材, 然后通过物理或化学气相沉积等手段在基体材料表面形成一层陶瓷薄膜。值得指出的是目前在一些耐热温度不太高的领域中, 通过改变高温合金表面成分从而在材料表面形成抗氧化、抗腐蚀薄膜实质上也是利用了高熔点陶瓷薄膜。因为此时在耐热合金表面添加化学元素多为高熔点氧化物形成元素, 在使用过程中, 它们就可以通过与空气中的氧气发生作用, 在材料表面形成一层致密的氧化物薄膜。这样就可以减少由于工作环境中的氧气或其他腐蚀性气体继续与基体材料发生反应而引起的氧化或腐蚀。

总而言之, 高温陶瓷涂层在材料表面的应用可以起到改变底材外表面的化学组成、结构及形貌, 从而提高基体材料的耐温、耐磨、抗氧化、耐腐蚀等性能。进而延长金属的使用寿命, 扩大使用范围, 节省贵重的金属材料。其作用就相当于自然界中坚果或虾蟹的壳, 可以对内部相对“脆弱”的基体或组织起到保护作用。随着科学技术的发展, 目前还出现了高温电绝缘涂层、耐磨涂层、防原子辐射涂层、高温润滑涂层、热处理保护涂层、示温涂层、红外辐射涂层、光谱选择吸收涂层等。

(5) 纤维及增强材料

本书中讨论的纤维及增强材料指由高熔点氧化物、难熔化合物特种耐火材料制成的纤维或晶须。如碳纤维、碳化硅和氮化硅纤维、晶须和氧化铝纤维及石墨晶须等。它们本质上属于陶瓷。

由于陶瓷材料多以离子键或共价键等强键结合, 一方面, 使陶瓷材料具有熔点高、弹性模量大、高温强度及面耐腐蚀性高等优点; 同时, 陶瓷的密度也较低, 这使得陶瓷材料在对材料的质量斤斤计较的航空、航天领域中有极好的应用前景; 另一方面, 陶瓷材料的上述键合方式也使其在受力 (如受拉力、受冲击) 作用时, 很